# BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/030642 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/11, 7/48
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010373
- (22) Internationales Anmeldedatum:

18. September 2003 (18.09.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 102 45 586.4 27. September 2002 (27.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (72) Erfinder; und
  (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Gabi
  [DE/DE]; Lange Rötterstr. 90, 68167 Mannheim (DE).
  HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). SCHNEIDER, Tanja [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). WOOD, Claudia
  [DE/DE]; Nibelungenstr. 5, 69469 Weinheim (DE).
  MATHAUER, Klemens [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str.
  16, 69115 Heidelberg (DE). DROHMANN, Christian
  [DE/BE]; Magdalenalei 164, B-2930 Brasschaat (BE).
  NGUYEN-KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502
  Hemsbach (DE).

  (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

  (54) Title: USE OF POLYMERS BASED ON N-VINYL CAPR
  (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN

  (57) Abstract: The invention relates to cosmetic preparations, p
  based on N-vinyl lactams and N-vinyl heterocyclic compounds. (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Gabi

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- (48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 24. Juni 2004
- (15) Informationen zur Berichtigung: siehe PCT Gazette Nr. 26/2004 vom 24. Juni 2004, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: USE OF POLYMERS BASED ON N-VINYL CAPROLACTAM
- (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN AUF BASIS VON N-VINYLCAPROLACTAM
- (57) Abstract: The invention relates to cosmetic preparations, particularly for hair cosmetic applications, containing copolymers
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zubereitungen, insbesondere für haarkosmetische Anwendungen, die Copolymerisate auf der Basis von N-Vinyl-Lactamen und N-Vinyl-heterocyclischen Verbindungen enthalten.



Verwendung von Polymerisaten auf Basis von N-Vinylcaprolactam

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zubereitungen, insbesondere für haarkosmetische Anwendungen, die Copolymerisate auf der Basis von N-Vinyl-Lactamen und N-Vinyl-heterocyclischen Verbindungen enthalten.

10

Stand der Technik

N-Vinyl-Lactam enthaltende Copolymerisate wie Luviskol K, Luviskol VA, Luviquat Hold oder Luviskol Plus (BASF) werden 15 in kosmetischen, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

Für die Haarkosmetik werden in zunehmendem Maße Gelzubereitungen verwendet. Haarfestiger in solchen Gelzubereitungen sowie die 20 Gelzubereitung sollten die folgenden Anforderungen erfüllen. Nicht toxisch, klar, farblos, nicht klebrig, hohe Festigungswirkung, wenig hygroskopisch, gute Konsistenz.

Die hierbei verwendeten Copolymerisate zeigen noch teilweise

25 verbesserungsbedürftige Eigenschaften. Mit Ausnahme einiger
nicht-ionischer Copolymere wie Luviskol K 90, -K30, Luviskol VA
64 (BASF) oder Polyvinylformamid sind die meisten Gele trüb bis
opak. Ebenso ist die Wasseraufnahmebereitschaft sowie die
Klebrigkeit der mit diesen Copolymerisaten behandelten Haare

30 zu hoch. Ebenso ist der Festigungseffekt noch verbesserungsfähig.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen obige Nachteile nicht auf. Es wurde gefunden, dass kationisierbare, bevorzugt N-haltige Monomere mit einem Anteil bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% 35 besonders klare Gele mit guter Festigung ergeben. Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein kleiner Anteil Monomer C zu wesentlich verbesserten Eigenschaften führt.

2

In der DE-C 12 61 822 werden Mischpolymerisate von N-Vinyl-caprolactam mit beispielsweise N-Vinylimidazol und N-Vinyl-pyrrolidon beschrieben. Die Mischpolymerisate dienen als Mittel zur Verminderung der Pigmentwanderung beim Färben von Faser-5 material mit Pigmentfarbstoff-Flotten.

Die EP 0 455 081 beschreibt Mischpolymerisate von

35 bis 65 Gew. % N-Vinylcaprolactam,

10 35 bis 65 Gew. % einer Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen

N-Vinylimidazol und 10 bis 60 Gew.-Teilen

N-Vinylpyrrolidon (was einem VI : VP (VI/VP)

Verhältnis zwischen 1 : 12 (1/12) und 5 : 1

(5/1) entspricht)

15 0 bis 4 Gew. % weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomere,

sowie die Anwendung solcher Mischpolymere als Haarfestigungsund -haarpflegemittel.

20

Die WO 9831328 beschreibt wässrige Zubereitungen, enthaltend
(a) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Copolymerisats auf Basis von N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und (b) 0,1 bis
10 Gew.-% mindestens eines Polyoxyethylen-C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-monoalkylethers,
25 sowie ihre Verwendung in kosmetischen Formulierungen.

Die EP 0709411 beschreibt lösliche Copolymerisate mit 15 bis 84,99 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe von N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon in 30 alkoholischer Lösung.

Gefunden wurde die Verwendung von Polymerisaten aus

1 bis 98,9 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
35 1 bis 98,9 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
0,1 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,

40

wobei das Gewichtverhältnis von Monomer C zu Monomer B (Monomer C/Monomer B) kleiner als 1:12 (1/12) ist,

bevorzugt

3

```
30 bis 59 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
40 bis 69 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
1 bis 4 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
5 0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,
```

wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B (Monomer C/Monomr B) kleiner als 1:13 ist, in der Haarkosmetik

10

Besonders bevorzugt werden Polymerisate aus

```
35 bis 50 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
49 bis 62 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)

15 1 bis 3 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E,
```

20 wobei das Gewichtsverhältnis Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:14 ist,

in der Haarkosmetik, insbesondere als Haarfestiger verwendet.

25 Besonders bevorzugt werden Polymere, bei den das Verhältnis von Monomer C zu Monomer B kleiner oder gleich 1:15, insbesondere 1:20, ganz besonders 1:23, beträgt.

Unter N-Vinylcaprolactam (Monomer A) ist N-vinyl-E-Capro-30 lactam zu verstehen. Monomer A wird in einer Menge von 1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 59 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-%, verwendet.

Als Monomer B wird Vinylpyrrolidon eingesetzt.

35 Monomer B wird in einer Menge von 1 bis 98,9 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 69 Gew.-%, insbesondere 49 bis 62 Gew.-% eingesetzt.

Als Monomer C wird ein Vinylimidazol der allgemeinen Formel XI 40 eingesetzt, worin  $R^{40}$  bis  $R^{42}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht. Bevorzugt steht  $R^{40}$  bis  $R^{42}$  für Wasserstoff und Methyl

$$R^{41} \longrightarrow N \qquad R^{40} \qquad (XI) .$$

5

Monomer C wird in einer Menge von

0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%,
insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, eingesetzt.

Als Monomere D können folgende Monomere verwendet werden:

15 Die bevorzugten zusätzlich eingesetzten ethylenisch ungesättigten können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

20 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR $^{21}$ , NH $_2$ , -NHR $^{21}$ , N(R $^{21}$ ) $_2$ ;

25 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na+, K+, Mg++, Ca++, Zn++, NH<sub>4</sub>+, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkyl-ammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste  $R^{21}$  können identisch oder verschieden ausgewählt werden 30 aus der Gruppe bestehend aus -H,  $C_1$ - $C_{40}$  linear- oder verzweigt- kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

- 35 R<sup>20</sup> und R<sup>19</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear- oder verzweigtkettige Alkyl-ketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.
- 40 Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (D) sind zum Beispiel Acrylsäure oder Methacrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-Gegenionen abgeleitet sein.

5

Die Ester können abgeleitet sein von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkly)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten.

10

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und -methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VII)

$$= \begin{array}{c} R^{22} \\ (R^{23})_g \\ Z - R^{24} - NR^{25}R^{26} \end{array}$$
 (VII)

20 mit

R<sup>22</sup> = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

 $R^{23} = H, Methyl,$ 

 $R^{24}$  = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional

substituiert durch Alkyl,

 $^{25}$   $R^{25}$ ,  $R^{26}$  =  $C_1-C_{40}$  Alkylrest,

Z = Stickstoff für g = 1 oder Sauerstoff für g = 0

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino-disubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen, oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Bevorzugte Comonomere der Formel VII sind N,N-Dimethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminoethyl (meth) acrylat, N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamid und N-[3-(dimethylamino) propyl] acrylamid.

40

Ebenfalls verwendbare Monomere (D) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben

6

für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Monomere (D) sind Allylester von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen,

5 C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclische Carbonsäuren,
Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder
Dodecylvinylether, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin

10 und Allylpyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel VIII geeignet, worin  $R^{27}$  bis  $R^{29}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht:

 $R^{29} \longrightarrow R^{27} \qquad (VIII)$ 

•

Weitere geeignete Monomere (D) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IX)

25 (IX)

mit  $R^{30} = C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkyl

20

30

Weitere geeignete Monomere (D) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel-35 bindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

Besonders geeignete Comonomere (D) sind Acrylsäure, Methacryl40 säure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat,
2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmeth45 acrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat,
iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat,

Decylethacrylat, Stearyl (meth) acrylat, 2,3-Dihydroxypropyl-

acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

- 10 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl-
- 15 amid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol, N,N-Di-methylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminomethyl (meth) acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminoethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminobutyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminobutyl (meth) -
- 20 acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid,
  N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid,
  N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)-
- 25 propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinyl-

- 30 ether), Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.
  - Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie
- 35 dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat,
- 40 Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Alkylenglykol(meth)acrylate, Styrol, ungesättigte
  Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Dodecylvinylether),
  1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat
- 45 und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinyl-imidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]-

8

methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

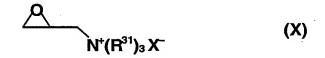
Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf 5 folgende Weise quarternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B.

Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylnomid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der **20** Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (X) eingesetzt werden  $(R^{31} = C_1 - bis C_{40} - Alkyl)$ .



30

Beispiele hierfür sind zum Beispiel:

(Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

35

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisen40 säure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

9

Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind offenkettige N-Vinylamidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  = H oder  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl bedeuten sowie

10

5

offenkettige N-Vinylamidverbindung wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-butyramid. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

Weiterhin geeignet als Monomere (D) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen 20 verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, 25 Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von 30 Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/ Propylenoxid-Copolymere. Bevorzugt als Monomer D sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II

35 
$$CH_2 = C - C - Y - (CH_2CH_2O)_k (CH_2CH_1CH_3)O)_1 - R^6$$
 (II)

worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

40

- k und 1 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 500 stehen, wobei die Summe aus k und 1 mindestens 5 beträgt,
- $R^5$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht, und
- $R^6$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl steht,
- **45** Y für O oder NR $^7$  steht, wobei R $^7$  für Wasserstoff, C $_1$ -C $_8$ -Alkyl oder C $_5$ -C $_8$ -Cycloalkyl steht.

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-5 propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R<sup>6</sup> in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Bútyl, n-Pentyl, 10 n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y in der Formel II für O oder NH.

- 15 Geeignete Polyetheracrylate sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monound/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder
- 20 Epi-chlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R<sup>6</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten 25 Polymere verwendet werden.
  - Als vernetzende Monomere (D) können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbon-
- 30 säuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether.
- Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige

  35 Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol,
  1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol,
  But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol,
  1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol,
  Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexan
  40 diol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol,
- 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxy-pivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol,
- 45 Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydro-furane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer

11

den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende

- 5 Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die ent-
- 10 sprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.
- 15 Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol,
- 20 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octa-decen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthal-
- 25 säure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

30

Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen,

- 35 z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.
- Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren,
  40 wie z.B., Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure,
  und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum
  Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin,
- 45 geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Malein-

Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls

12

säure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. 5 Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, bei-10 spielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan 15 oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte 20 mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Meth-

acrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethan-

25 diol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittri30 allylether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose,
Mannose, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester
von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol,
35 Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Der Anteil der Monomeren (D) beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%.

- 40 Das Polymer (E) wird bevorzugt ausgewählt aus
  - E1) polyetherhaltigen Verbindungen
  - E2) Polymerisaten, die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidoneinheiten einpolymerisiert enthalten
- **45** E3) Polymerisaten, die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkohol-Einheiten enthalten
  - E4) natürliche Substanzen E4), die Saccharid-Strukturen enthalten

Als polyetherhaltige Verbindung E1) können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden. Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende 5 Struktureinheiten.

$$-(CH_2)_2-0-$$
,  $-(CH_2)_3-0-$ ,  $-(CH_2)_4-0-$ ,  $-CH_2-CH(R^9)-0-$ ,  $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-0-$ 

mit

10

 $R^9$   $C_1-C_{24}-Alkyl;$ 

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ .

15 Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als Polymer (E) Polymerisate der allgemeinen 20 Formel II verwendet, mit einem Molekulargewicht >300

$$R^{4} \left( O-(R^{5}-O)_{u}-(R^{6}-O)_{v}-(R^{7}-O)_{w} -A-(R^{5}-O)_{x}-(R^{6}-O)_{y}-R^{7}-O)_{z} -R^{8} \right)_{n}$$
25
(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30

 $R^4$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ , Polyalkoholrest;

 $R^8$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

35

R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup>  $-(CH_2)_2-, -(CH_2)_3-, -(CH_2)_4-, -CH_2-CH(R^9)-, -CH_2-CHOR^{10}-CH_2-;$ 

 $R^9$   $C_1-C_{24}-Alkyl;$ 

40

 $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}-Alkyl$ ,  $R^9-C(=0)-$ ,  $R^9-NH-C(=0)-$ ;

45

B  $-(CH_2)_t$ -, Arylen, ggf. substituiert;

14

```
n 1 bis 1000;
s 0 bis 1000;
s 1 bis 12;
u 1 bis 5000;
v 0 bis 5000;
w 0 bis 5000;
x 0 bis 5000;
10 y 0 bis 5000;
```

0 bis 5000.

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Poly20 alkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OHGruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter
Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  verethert
bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt
25 werden.

Als Alkylreste für R<sup>4</sup> und R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Di-methylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte  $C_1-C_{12}-$ , besonders bevorzugt  $C_1-C_6-$ Alkylketten genannt.

15

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

5

Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40
bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylen10 oxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate
kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in
Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus
Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid
und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylen15 oxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil
der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der

der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.

Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (E) Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen

16

```
unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:
```

```
R^4
         Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, R^9-C(=0)-, R^9-NH-C(=0)-, Poly-
         alkoholrest;
         Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, R^9-C(=0)-, R^9-NH-C(=0)-;
   \mathbb{R}^8
   R^5 bis R^7
         -(CH_2)_2-, -(CH_2)_3-, -(CH_2)_4-, -CH_2-CH(R^9)-, -CH_2-CHOR^{10}-CH_2-;
10
   R9
         C_1-C_{12}-Alkyl;
   R^{10} Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alky1, R^9-C(=0)-, R^9-NH-C(=0)-;
         1 bis 8;
15 n
   s
         0;
         2 bis 2000;
   u
20
         0 bis 2000;
         0 bis 2000.
```

25 Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether Polymerisate der allgemeinen Formel II mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

```
30 R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=0)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=0)-;

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=0)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=0)-;

R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup>
-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>9</sup>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-;

R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, R<sup>9</sup>-C(=0)-, R<sup>9</sup>-NH-C(=0)-;

40

n 1;
```

0;

**45** u

5 bis 500;

WO 2004/030642

25

PCT/EP2003/010373

17

v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

5 Des weiteren können als Polyether (E1) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Als polyetherhaltige Verbindungen (E1) können aber auch

15 Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Akylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100: 1 bis 0,1: 1, bevorzugt im Bereich 50: 1 bis 0,5: 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20: 1 bis 0,5: 1.

Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate E2), die mindestens 5 Gew.-% an Vinylpyrrolidon-Einheiten enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate einen Vinylpyrrolidon-Anteil von mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders 30 bevorzugt von mindestens 30 Gew.-%.

Als Comonomere des Vinylpyrrolidons zur Synthese der Polymer (E2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-35 1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyl-sulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c3-C640 Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäurestearylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester,

Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,

- 5 Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl (meth) acrylate und Dialkylaminoalkyl (meth) acrylamide wie Dimethylaminothylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren 10 oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.
- Die Herstellung der Polymere (E) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die 15 unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und
- sulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.
- Die Homo- und Copolymeren (Polymere E2) besitzen K-Werte von mindestens 7, vorzugsweise 10 bis 250. Die Polymeren können jedoch K-Werte bis zu 300 haben. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die 30 je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 % liegen.
  - Als Polymer (E) können jedoch auch Polymerisate (E3), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders
- 35 bevorzugt 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerisate werden überlicherweise durch Polymerisation eines Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse, Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C1-C12-Carbonsäuren, ganz besonders
- **40** bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.
  - Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Polymere (E3) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon,
- 45 N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-imidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinyl-

19

imidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Polymere (E3) 5 sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten c3-C6-Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearylester,

- 10 Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäureiethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmeth-
- 15 acrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril,
  Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate
- 20 und Dialkylaminoalkyl (meth) acrylamide wie Dimethylaminothylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.
- 25 Bevorzugt Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden.

Die Herstellung der Polymere (E3) erfolgt nach bekannten Ver30 fahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder
Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die
unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von
30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind

35 beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Zur Herstellung der Polymere (E3) werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse

45 zumindest teilweise gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer

WO 2004/030642

Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt, Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von

- 5 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.
- 10 Besonders bevorzugte Polymere (E3) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Verseifung hergestellt werden. Solche Polyvinylalkoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich. Als Polymer (E) können aber auch natürliche
- 15 Substanzen (E4), die Saccharid-Strukturen enthalten, eingesetzt werden. Solche natürlichen Substanzen sind beispielsweise Saccharide pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder Produkte, die durch Metabolisierung durch Mikroorganismen entstanden sind, sowie deren Abbauprodukte. Geeignete Polymere (E4) sind
- 20 beispielsweise Oligosaccharide, Polysaccharide, oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Polysaccharide, oxidativ hydrolytisch abgebaute oder oxidativ enzymatisch abgebaute Polysaccharide, chemisch modifizierte Oligo- oder Polysaccharide und Mischungen davon.

25

Bevorzugte Produkte sind die in US 5,334,287 auf Spalte 4 Zeile. 20 bis Spalte 5 Zeile 45 genannten Verbindungen.

Bevorzugt werden als Monomere E und D wasserlösliche oder wasser-30 dispergierbare Monomere eingesetzt, bevorzugt sind wasserlösliche Monomere.

Unter wasserlöslich wird verstanden, dass die Monomere bei 25°C zu mindestens 2 Gew.-% in Wasser löslich sind.

- 35 Die Polymerisate werden durch radikalische Polymerisation der Monomeren A bis D gegebenenfalls in Gegenwart der Polymeren E hergestellt. Hierbei arbeitet man unter den üblichen Polymerisationsbedingungen, zum Beispiel nach den Methoden der Fällungs-, Suspensions-, Emulsions-, Lösungs- oder Dispersions-
- 40 polymerisation sowie die Polymerisation in Substanz. Als besonders zweckmäßig hat sich die Lösungspolymerisation in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, in der Regel ein Alkohol oder in einem Wasser/Alkohol-Gemisch herausgestellt. Man arbeitet hierbei üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis
- 45 130°C, wobei die Umsetzung bei Normaldruck, Eigendruck oder vermindertem Druck durchgeführt werden kann.

21

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxound/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.-

- 5 Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butyl-peroxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat /
- 10 Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid /Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfinat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

15

Das Molekulargewicht und der K-Wert der Polymerisate lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisations-bedingungen, beispielsweise Polymerisationsdauer, Polymerisationstemperatur oder Initiatorkonzentration, und durch den 20 Gehalt an Vernetzer, und Regler in einem breiten Bereich

20 Gehalt an Vernetzer, und Regler in einem breiten Bereich variieren.

Die K-Werte der Polymerisate liegen in einem Bereich zwischen 10 bis 350, vorzugsweise 20 bis 200 und besonders bevorzugt 25 35 bis 110, ganz besonders zwischen 40 und 80. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C 1 %ig in wässriger Lösung gemessen.

Man wählt die Menge an Monomeren und Lösungsmittel zweckmäßiger30 weise so, dass man 20 bis 80 gew.-%ige Lösungen der Copolymerisate erhält. Das Polymere E wird dabei vor Monomerzugabe im Reaktionsgefäß in Wasser gelöst, gequollen oder dispergiert vorgelegt, bevorzugt wird eine 3 bis 70 gew.-%ige, insbesondere 3 bis
50 gew.-%ige Mischung verwendet.

35

Die Polymermischung kann gegebenenfalls einer zusätzlichen Nachpolymerisation sowie gegebenenfalls einer Nachbehandlung durch
Wasserdampfdestillation, Behandlung mit Säuren/Laugen oder
Oxidations- oder Reduktionsmitteln unterzogen werden. In einer
40 bevorzugten Ausführungsform wird das Polymerisat einer Wasser-

40 bevorzugten Ausführungsform wird das Polymerisat einer Wasser dampfdestillation unterzogen.

Zur Stabilisierung wird die Polymerlösung mit Euxyl<sup>®</sup> K 100 (Schülke & Mayr) mit Phenonip<sup>®</sup> (Clariant) oder mit einem alterna-45 tiven Stabilisator versetzt.

22

Pulverförmig Produkte können durch Fällung, Sprühtrocknung aus geeigneten Lösungsmittelsystemen oder Gefriertrocknung erhalten werden.

5 Die mit den beschriebenen Filmbildnern formulierten Gele zeichnen sich durch verbesserte Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik aus.

Die erfindungsgemäßen Polymere können vorteilhaft in kosmetischen 10 Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf 15 Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

20

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen,

25 Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Duschund Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

30

- Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.
- 35 Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Antiaknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

40

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen vor.

23

In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymere besondere Wirkungen entfalten. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen

10 Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%,
vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis
5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in 15 einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln noch in der

- 20 Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren,
- 25 pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser 30 und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

- 35 Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren,
- 40 Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von  $C_6$ - $C_{30}$ -Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylakolhol und Polyvinylpyrrolidon.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt 10 werden sollen.

Als herkömmliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 15 Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete
- 20 Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>®</sup> 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luvimer<sup>®</sup> MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold<sup>®</sup> 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls
- 25 weitere Vinylester (z.B. Luviset<sup>®</sup> Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B Luviskol<sup>®</sup> VBM),
  Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben
- 30 Monomeren, wie z.B.  $C_4-C_{30}-Alkylester$  der Meth(acrylsäure),  $C_4-C_{30}-Alkylvinylester$ ,  $C_4-C_{30}-Alkylvinylether$  und Hyaluronsäure.

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinyl35 pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan.

Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinyl45 acetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und

25

deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen 5 zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

10 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von

15 Emulsionen bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich
und gegebenenfalls vorteilhaft andere Formulierungsarten zu
wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele,
multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder

20 O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

25 Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymer übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

30

Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hierstellung mit ausdrücklich Bezug genommen wird.

So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öldoder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und 45 die wässrige Phasen etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicher-

26

weise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter:

C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern von Hydroxystearinsäure
und C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und Glyzerin oder Polyglyzerin; Kondensaten von Ethylen5 oxid und Propylenglycolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten

C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen;

C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxy-

10 ethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-alkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der

15 Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-

20 Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselinöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder

25 i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetyl-ricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikon-30 glycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse verwenden, wie z.B. Carnauba-Wachs, Candellilawachs, Bienen-wachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und 35 Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur 40 von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzen zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingredienzen vorher gelöst hat; man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur ab- kühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

27

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise 5 verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

- 10 Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycolmonoethylether;
- übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide
  wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder
  Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol
  und Polyvinylpyrrolidon.
- 20 Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:
- Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder unverzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat; außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;
  - verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und -wachse;

35

- Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;
- 40 Dialkylether;
  - Mineralöle und Mineralwachse;
- Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter  $C_8-C_{24}$ -Alkancarbonsäuren; sie können ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder

28

natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Poly-5 glycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem

10 Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch zur Verwendung in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten.

15

Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymeren üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöle, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditionier-

20 und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, 25 amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew-%.

- 30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Succinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und
- 35 Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

40

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

5

enthalten.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol.
- 15 Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäure-ester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.
- Außerdem können die Wasch, Dusch- und Badepräparate übliche 20 kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyl-

- 25 diallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose-derivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus
- 30 N-Vinypyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene 35 Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser

Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel

40 und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen
wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder
Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-

45 Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen

WO 2004/030642

als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten 5 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

10

c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

15

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-

- 20 aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-
- 25 hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.
- 30 Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI) oder Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer (INCI), Acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer (INCI), PVM/MA Decadiene Crosspolymer, Cellulose-
- 35 derivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Potato Starch Modified, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium—32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates
- 40 Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyacrylamide and C13-14 Isoparaffin and Laureth-7, C13-14 Isoparaffin and Mineral
- **45** Oil and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysor-bate 85, C13-14 Isoparaffin and Isostearyl Isostearate and Sodium Polyacrylate and Polyacrylamide and Polysorbate 60, Acrylates/

31

Aminoacrylates/C10-30 Alkyl PEG-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Steareth-20 Itaconate Copolymer, Acrylates/Ceteth-20 Itaconate Copolymer, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, 5 Polyquaternium-44.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Stylingund Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz 10 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homound Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren

15 Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze;
Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder
wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.)
und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere
aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer®

20 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat,
Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat,
Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen
umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle,

25 Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure
(z.B Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft 30 Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch;  $^{35}$  VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz $^{^{\circledR}}$  LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez<sup>®</sup> HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer<sup>®</sup> Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-**40** Copolymer), Diaformer<sup>®</sup> Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/ 45 Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage $^{(0)}$  HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyner 258 (Rohm & Haas; Acrylat/

32

Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset<sup>®</sup> PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex<sup>®</sup> Silk (BASF), Eastman<sup>®</sup> AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate 5 mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere

10 aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

20

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinyl-pyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von 30 Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

35

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

40

Beispiele

Die Herstellung der Polymerisate erfolgte nach den üblichen Methoden der radikalischen Polymerisation in Wasser. Stellver-45 tretend für alle übrigen Herstellvorschriften sei nachfolgend die Synthese der Polymerisate I, II, III, IV beschrieben.

33

I: Copolymer aus Monomer A,B,C polymerisiert in Gegenwart von Polymer E

Herstellung eines Polymerisates aus 56,5 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-%
Vinylimidazol in Gegenwart von 5 Gew.-% (bezogen auf die
Gesamtmonomermenge) Mowiol® 4-88.

Eine Lösung von 10 g Mowiol® 4-88 in 50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 113 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 80 g Vinylcaprolactam
in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g
Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von
75°C nachpolymerisiert.

II: Copolymer aus Monomer A,B,C,D

30

Perstellung eines Polymerisates aus 55,0 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 40 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2,5 Gew.-% Vinylimidazol und 2,5 Gew.-% Bisomer® S10W (Fa. Laport).

200 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine
Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon, 5 g Vinylimidazol,
5 g Bisomer S10W und 80 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser
wird innerhalb von 2 Stunden sowie gleichzeitig mit dem
Monomerzulauf beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50
in 20 g Wasser innerhalb von 2,5 Stunden zugegeben.
Anschließend wird 1 h bei einer Innentemperatur von 75°C
nachpolymerisiert.

III: Copolymer aus Monomer A,B,C,D polymerisiert in Gegenwart
von Polymer E

Herstellung eines Polymerisates aus 55 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon, 35 Gew.-% Vinylcaprolactam, 2 Gew.-% Vinylimidazol und 8 % Vinylformamid, in Gegenwart von 5 Gew.-%
Pluriol® E 4000 (bezogen auf die Gesamtmonomermenge).

10 g Pluriol® E 4000 wird in 200 g Wasser vorgelegt und
auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 110 g Vinylpyrrolidon,
4 g Vinylimidazol, 16 g Vinylformamid und 70 g Vinylcaprolactam in 195 g Wasser wird innerhalb von 2 Stunden
sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf beginnend eine
Lösung von 1 g Wako V 50 in 20 g Wasser innerhalb von
2,5 Stunden zugegeben. Anschließend wird 1 h bei einer
Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

34

IV: Copolymer aus Monomer A,B,C

Herstellung eines Polymerisates aus 51,5 Gew.-% N-Vinyl-pyrrolidon, 45 Gew.-% Vinylcaprolactam und 3,5 Gew.-%

5 Vinylimidazol.

50 g Wasser wird vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Eine Lösung von 103 g Vinylpyrrolidon, 7 g Vinylimidazol und 90 g Vinylcaprolactam in 300 g Wasser wird innerhalb von 3 Stunden sowie gleichzeitig mit dem Monomerzulauf

beginnend eine Lösung von 1 g Wako V 50 in 100 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird 2 h bei einer Innentemperatur von 75°C nachpolymerisiert.

Die Gelformulierungen wurden nach den folgenden Kriterien 15 beurteilt:

#### Aussehen:

Die Klarheit der Gele wurde im Vergleich zu bekannten Standards beurteilt

20 1 Klar vergleichbar zu Luviskol K 30

2 fast klar vergleichbar zu Luviskol K 90

- 3 leicht trüb schlechter als Luviskol K 90
- 4 trüb
- 5 milchig

25

### Klebrigkeit:

Die Klebrigkeit wurde nach Kempf bei 75 und 90 % relativer Luftfeuchte bei Umgebungstemperatur direkt an getrockneten Filmen der Gelformulierung bestimmt.

- 30 1 nicht klebrig
  - 2 leicht klebrig
  - 3 mäßig klebrig
  - 4 stark klebrig

### 35 Biegesteifigkeit:

Die Biegesteifigkeit wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt. Wie

- 1 > 180 cN
- 2 > 150 cN
- **40** 3 > 120 cN
  - 4 > 90 cN
  - 5 > 60 cN

PCT/EP2003/010373 WO 2004/030642

35

Curl Retention aus Lösung:

Die Curl Retention wurde an mit einer 3 % wässrigen Polymerlösung (Wasser) behandelten Haarsträhnen bestimmt.

> 50 %

> 40 % 2

5

> 30 %

> 20 %

Curl Retention aus dem Gel

10 Die Curl Retention wurde an mit Gel behandelten Haarsträhnen bestimmt.

> 80 %

2 > 70 %

> 60 % 3

15 4 > 50 %

Vergleichsbeispiele:

20	Zusammensetzung	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,75% r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,90% r.F.	Bt [cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F.	CR[%] Gel 25°C 90%r.F.
	Luvitec VPC	3	_	_		_	_
25	Luviskol Plus	4	_	_		-	_
	Luviskol K30	1	2	3	5	4	4
	Luviskol K90	2	3	3	2	4	3
	Luviskol VA 64	2	1	5	5	4	4

Luvitec VPC:

Copolymer aus VP/Vcap 1:1

Luviskol Plus:

Homopolymer aus Vcap

30 Luviskol K 30:

Luvsikol K 90:

Homopolymer aus VP

Luviskol VA 64:

Copolymer aus VP/Vac 3:2

35

40

36

Beispiele 1 VP-Vcap-VI Copolymersysteme

5		Zusammen– setzung	Verhältnis	Aussehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,75% r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,90% r.F.	Bt[cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F	CR[%] 25°C 90%r.F.
	a)	VP/VI/Vcap	60/10/30	4-5	_	_	-	_	****
	b)	VP/VI/Vcap	37/3/60	4–5			_	_	_
10	c)	VP/VCap	60/40	1	1	1-2	4	3	1
10	d)	VP/VI/Vcap	65/5/30	4	0	2	1	2	1
	e)	VP/VI/Vcap	50/5/45	4	0	1–2	1	2	1
	f)	VP/VI/VCap	56,5/3,5/40	2	1	3	1	3	1
	g)	VP/VI/VCap	57/3/40	1	1	2	1	3	1
	h)	VP/VI/VCap	57,5/2,5/40	1	1	2	1	3	1
15	i)	VP/VI/Vcap	62,5/2,5/35	1	1	1-2	1	4	2
	j)	VP/VI/VCap	58,5/1,5/40	1	1	1–2	2	3	1
	k)	VP/VI/VCap	52,5/2,5/45	1	1	1–2	1	3	1
	1)	VP/VI/VCap	53/2/45	1	1	1–2	1	3	1
	m)	VP/VI/VCap	51,5/3,5/45	2–3	1	2	1	3	1

## 20 Beispiele 2:

VP-Vcap-VI Copolymersysteme, enthaltend ein weiteres Monomer D (Bsp. 2d) oder polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp. 2a) + 2b) oder enthaltend weiteres Monomer D und polymerisiert in Gegenwart eines Polymeren E (Bsp 2c)

25

		Zusammen- setzung	Verhältnis	Aus- sehen	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,75 %r.F.	Klebrig- keit (Kempf) 25°C,90 %r.F.	Bt[cN]	CR[%] Lsg. 3 % Ws 25°C 90%r.F	CR[%] 25°C 90%r.F.
30	a)	VP/VI/Vcap + Mowiol 4–88	56,5/3,5/40 5 Gew%	1–2	1	1–2	1 .	3	
	b)	VP/VI/Vcap + Tylose H 4000 G	60/2,5/37,5 5 Gew.–%	1	1	2	1	3	
	c)	VP/VI/Vcap/VFA + Pluriol E 4000	55/2/35/8 5 Gew%	1–2	1–2	3	2	3	
35	d)	VP/VI/VCap/Bi- somer S10W	55/2,5/40/2,5	1	2	4	1	3	

37

Anwendung

Herstellvorschriften: Carbopolgel (200 g)

5

3 % Polymer in 0,5 % Carbopol (940 oder Ultrez 21)

Ansatz a): 98,68 g Carbopol Stammlösung (1 %ig mit Euxyl K 100 konserviert)

1,32 g Triethanolamin in 250 ml Becherglas

Das TEA wird mit einem Rührer (ca. 90 U/min.) bis zur Klarheit in die Stammlösung eingearbeitet (ca. 15 Min.)

15 Ansatz b) 6,00 g Polymer (Feststoff) ad 100 g Wasser dest. in 250 ml Erlenmeier

Ist Ansatz b) vollständig gelöst, wird dieser langsam mittels Tropftrichter (ca. 1 Tropfen/sec) in Ansatz a) mit gleicher Rühr-20 geschwindigkeit eingearbeitet. Ist nach dem Zutropfen der Lösung das fertige Gel entstanden, wird dieses noch ca. 30 Minuten nachgerührt.

Shampoo

25 Herstellung:

Alle Komponenten in Wasser lösen, pH-Wert einstellen und anschließend Verdickungsmittel zugeben.

Aerosolspray

30 Herstellung:

Alle Komponenten einwiegen. Den pH-Wert einstellen, und klare Lösung in Druckgefäß mit Treibgas abfüllen.

Wachs

35 Herstellung:

Die Komponenten der Phase einwiegen, aufschmelzen und gleichmäßig verrühren.

Aerosolschaum

40 Herstellung:

Parfumölphase mischen. Die Komponenten der wässrig-ethanolischen Phase nacheinander zugeben und mischen. Falls angegeben: Verdicker zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert einstellen. Mit Treibgas in ein Druckgefäß abfüllen.

38

Pumpspray

Herstellung:

Wässrige Phase anrühren. Die Komponenten der ethanolischen Phase nacheinander zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles in 5 Pumpsprühflasche abfüllen.

#### Pumpschaum

Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und in 10 eine Pumpschaumflasche abfüllen.

Emulsionen Typ O/W (Haarspülungen, ect.) Herstellung:

Ölige Phase mit Emulgatoren mischen (eventuell bei erhöhter

15 Temperatur) und wässrige Phase (mit evtl. Verdicker, eventuell bei erhöhter Temperatur) beim Rühren zugeben und homogenisieren.

#### Rezepturen:

20 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol K30

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
25	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K30 Lösung	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl		
30	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
			•	Methylisothiazolinone
35	0,10	Vitamin-E-Acetat		Tocopheryl Acetate

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- 40 (42) Schülke & Mayr GmbH

39
Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol VA64

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	0,50	Carbopol 980	(6)	Carbomer
	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,90	Neutrol TE	(1)	Tetrahydroxypropyl
				Ethylenediamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
10	4,00	Luviskol VA64 W	(1)	VP/VA Copolymer
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
15				chloroisothiazolinone,
				Methylisothiazolinone
	0,10	1,2 Propylenglykol Car	e (1)	Propylene Glycol

#### Lieferanten

- 20 (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol K90 25

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
	0,50	Carbopol ETD 2001	(6)	Carbomer
	87,60	Wasser dem.		Aqua dem.
30	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamin
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	5,00	Luviskol K90	(1)	PVP
	q.s.	Parfümöl	*	
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
35				Castor Oil
	0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
	0,10	Isopropylmyristat	(27)	Isopropyl Myristate

- **40** (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (34) Nipa Laboratories Ltd.
  - (27) Cognis Deutschland GmbH

40
Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1 g) bis 11) und Luviquat Hold

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
5	2,50	Luviquat Hold.	(1)	Polyquaternium-46
	15,00	Ethanol 96 %		Alcohol
	70,30	Wasser dem.		Aqua dem
	5,00	Luviskol K90	(1)	_PVP
	0,10	Parfümöl		,
10	0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
	2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 15 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (20) Merck KGaA
  - (4) Aqualon GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Amaze 20

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
		Polymer 1g) bis 1l)	(1)	•
	2,00	Amaze	(72)	Corn Starch Modified
25	0,50	Hydagen HCMF	(27)	Chitosan
	q.s.	Parfümöl.		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Abil 8843	(44)	PEG-14 Dimethicone
30	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
				Methylisothiazolinone
	91,40	Wasser dem.		Aqua dem.

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- 40 (44) Th. Goldschmidt AG
  - (72) National Starch & Chemical Limited

41
Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Styleze CC-10

				Ţ
	* ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
5	8,00	Polymer 1g) bis 1l)	.(1)	
		Styleze CC-10	(65)	VP/DMAPA Acrylates Copolymer
	0,05	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	84,85	Wasser dem.		Aqua dem
10	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Dow Corning 190	(16)	Dimethicone Copolyol
	0,10	Euxyl K100	(42)	
15	2,00	Klucel	(4)	Hydroxypropylcellulose
	Liefe	ranten		
	(1)	BASF Aktiengesellsch	naft	
	(4)		•	
20	(16)	Dow Corning Corporat	ion	
	(42)	Schülke & Mayr GmbH		
		Angus Chemical Compa	<del>-</del> ,	
	(65)	ISP Global Technolog		
	Haarge	el mit Polymer gemäß	Bsp. 1g) bis 1	ll) und Styleze 2000
25	8	Rohstoff	T 1 . 5	
	ъ	ROHSCOTT	Lieferant	INCI
	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	1,00	Styleze 2000	(65)	VP/Acrylates/Lauryl
30		•		Methacrylate Copolymer
	0,26		(56)	Aminomethyl Propanol
		Wasser dem.		Aqua dem
	q.s.			
25	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
35	0 10	Transfer To T develo	(00)	Castor Oil
		Karion F Liquid Euxyl K100	(20)	Sorbitol
	0,10	Edxyl KIOO	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
				chloroisothiazolinone,
40	2,00	Hydroxypropylguar	_	Methylisothiazolinone Hydroxypropylguar
	- 1 -			
	Liefer			
	(1)	BASF Aktiengesellsch Merck KGaA	ait	
	LZUI	MECCK KGSA		

- (20) Merck KGaA
- 45 (42) Schülke & Mayr GmbH
  - (56) Angus Chemical Company

(65) ISP Global Technologies Deutschland GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Allianz LT-120

5	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
		Ultrez 10	(6)	Carbomer
	90,01			Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
10	6,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	2,00	Allianz LT-120	(61)	Acrylates/C1-2
				Succinates/Hydroxy-
				acrylates Copolymer
	0,19	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
15	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Pluracare E400	(1)	PEG-8
	0,10	Euxyl K100	(42)	•
20	0,50	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose
	Liefer	ranten	•	
	(1)	BASF Aktiengesellschaf	<b>.</b>	
	(4)	Aqualon GmbH	,	
25	(6)	B.F. Goodrich Company	Themical Div	ricion
		Schülke & Mayr GmbH	CITCHILCAL DIV	121011
	(56)	Angus Chemical Company	,	4
	(30)	inigat chemical company		

30 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Fixomer A30

(61) Röhm & Haas GmbH

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
35	7,00	Polymer 1g) bis 11) Fixomer A30	(1) -	
		Triethanolamin Care Parfümöl	(1)	Triethanolamine
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
40	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
	84,90	Wasser dem.		Aqua dem.
45	1,00	Sepigel 305	(175)	

43

## Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (175) Seppic

5

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und PVF

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
10	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	90,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
	1,00	PVF	(72)	Polyvinylformamide
15	q.s.	Parfümöl		<u> </u>
	q.s.	Cremophor RH 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone,
20	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Methylisothiazolinone Ethylhexyl Methoxy- cinnamate
	0,10	Abil 8843	(44) PEG-	-14 Dimethicone

## 25 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (42) Schülke & Mayr GmbH
- (44) Th. Goldschmidt AG
- 30 (72) National Starch & Chemical Limited

# Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
35				
	0,50	Carbopol 940	(6)	Carbomer
	88,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
				Ethylenediamine
40	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl-
45				chloroisothiazolinone,
				Methylisothiazolinone
	0,10	1,2 Propylenglykol Care	e (1)	Propylene Glycol

44

0,10 Isopropylmyristat (27) Isopropyl Myristat

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 5 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (27) Cognis Deutschland GmbH
  - (42) Schülke & Mayr GmbH

Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

10

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•
	15,00	Ethanol 96 %		
15	72,70	Wasser dem.		Aqua dem
	0,10	Parfümöl		
	0,10	Glycerin	(20)	Glycerin
	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	2,00	Natrosol 250 HR	(4)	Hydroxyethylcellulose
20				

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
- (20) Merck KGaA
- 25 (4) Aqualon GmbH

## Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
30		•		
	0,50	Carbopol ETD 2001	(6)	Carbomer
	88,50	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,70	Triethanolamin Care	(1)	Triethanolamine
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35	q.s.	Parfümöl		
	q.s.	Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	0,10	Nipagin M	(34)	Methylparaben
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy-
40				cinnamate
	0,10	Abil 8843	(44) PEG-	14 Dimethicone

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 45 (6) B.F. Goodrich Company Chemical Division
  - (34) Nipa Laboratories Ltd.
  - (44) Th. Goldschmidt AG

45 Haargel mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	%	Rohstoff	Lieferant	INCI
5		Polymer 1g) bis 11) Parfümöl	(1)	
		Cremophor CO 40	(1)	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	0,10	Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
10	0,10		(1)	Cetearyl Ethylhexanoate
	0,10	Cetiol HE	(27)	PEG-7 Glyceryl Cocoate
	0,10	Euxyl K100	(42)	Benzyl Alcohol, Methyl- chloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone
15	87,70	Wasser dem.		Aqua dem.
	2,00	Luvigel EM	(1)	Caprylic/Capric Tri- glyceryde, Acrylates Copolymer
20	Liefe	canten	•	•

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (27) Cognis Deutschland GmbH
- (42) Schülke & Mayr GmbH

# 25 Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

	용	Rohstoff	Lieferant	INCI
	62,60	Ethanol 96 %.		Alcohol
30	30,00	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Dow Corning 190 Poly	rether (16)	Dimethicone Copolyol
	0,10	Parfümöl		
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl, Methoxy-
				cinnamate
35	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	7,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	•

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- 40 (16) Dow Corning Corporation

46

Festigerlösung	mit	Polymer	gemäß	Bsp.	1g)	bis	11	)
----------------	-----	---------	-------	------	-----	-----	----	---

% Rohstoff Lieferant INCI

5 0,10 Dow Corning 190 Polyether (16) Dimethicone Copolyol
 0,05 Dow Corning 344 fluid (16) Cyclomethicone
 q.s. Parfümöl
 53,85 Ethanol 96 % Alcohol
 40,00 Wasser dem. Aqua dem.

10 6,00 Polymer 1g) bis 11) (1)

#### Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation

15

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l)

	ક્ર	Rohstoff	Lieferant	INCI
	•			
20	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Nutrilan Keratin W	<b>`</b> .	
	0,10	Elastin PG 2000		Hydrolyzed Elastin
	0,40	Uvinul M 40	(1)	Benzophenone-3
	10,00	Wasser dem.	•	Aqua dem.
25	84,30	Ethanol 96 %		Alcohol
	q.s.	Parfümöl		
	5,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	

#### Lieferanten.

**30** (1) BASF Aktiengesellschaft

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luviquat FC 550

35	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
		Polymer 1g) bis 11) Luviquat FC 550	(1)	Polyvinylcaprolactam
		Ethanol 96 %	(1)	Polyquaternium-16 Alcohol
40	20,00	Wasser dem. Aqua dem.		
	q.s.	Parfümöl		

#### Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Festigerlösung mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11)

				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
	5 4,0	O Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	0,20	O Pluracare E 400	(1)	PEG-8
	0,10	O Parfümöl	. ,	
	10,00	Wasser dem.	•	
	85,70	Ethanol 96 %		Al-cohol
1.0	0			111001101
	Liefe	eranten		
	(1)	BASF Aktiengesellscha	aft	
15		spray mit Polymer gemäß	Bsp. 1g) bis	s 11)
	୫	Rohstoff	Lieferant	INCI
	26,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
		Ethanol 96 %	(-)	Alcohol
20	0,10	Parfümöl		ALCOHOL
	0,10	Uvinul MC 80	`(1)	Ethylhexyl Methoxy-
	0,10	Dow Corning 190	(16)	cinnamate PEG/PPG-18/18 Dimethi-
25				cone
	Liefe	ranten	*	·
		BASF Aktiengesellscha	f+	
		Dow Corning Corporati		
		Colling Colporati	011	
30	Pumpsp	oray mit Polymer gemäß	Bsp. 1g) bis	11)
	ક્ર	Rohstoff	Lieferant	INCI
	26,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
35		Luviskol Plus	(1)	Polyvinylcaprolactam
	69,60	Ethanol 96 %		Alcohol
	0,10	Uvinul MC 80	(1)	Ethylhexyl Methoxy-
			. ,	cinnamate
	0,10	Dow Corning 344	(16)	Cyclomethicone
40		Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
			• •	
	Liefer	anten		
	(1)	BASE Aktiongogollaska	٠,	

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5		Polymer 1g) bis 11) Parfümöl	(1)	•
10	0,10 46,70	1,2 Propylenglykol Car Citroflex 2 Wasser dem. HFC 152A	(53)	Propylene Glykol Triethyl Citrate Aqua dem
	Liefer	•	-	Hydrofluorocarbon 152a

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (53) Pfizer Chemie

15

Aerosolspray NON VOC mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviset CAN

20	ક	Rohstoff	Lieferant	INCI
	10,00	Polymer 1g) bis 11) Luviset CAN	(1) (1)	VA/Crotonates/Vinyl
25	0,16 0,10	AMP Parfümöl	(56)	Neodecanoate Copolymer Aminomethyl Propanol
		Phytantriol Wasser dem.	(1)	Phytantriol Aqua dem.
	35,00	HFC 152A	-	Hydrofluorocarbon 152a

## 30 Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (56) Angus Chemical Company

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und Luvi-35 set P.U.R.

	૪	Rohstoff	Lieferant	INCI
40		Polymer 1g) bis 11) Luviset P.U.R.	(1) (1)	Polyurethane-1
45	36,50 0,10	Ethanol absolut Wasser dem. 1,2 Propylenglykol Car Parfümöl	e (1)	Neodecanoate Copolymer Alcohol Aqua dem. Propylene Glycol
	40,00	DME	<del>-</del> .	Dimethylether

49

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 55 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol Plus

5

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
			(1)	***
		Luviskol Plus.	(1)	Polyvinylcaprolactam
10	17,00	Ethanol absolut		Alcohol
	32,80	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Niacinamide	-	Niacinamide
	0,10	Parfümöl		
	35,00	DME	, <b>–</b>	Dimethylether
15				

Lieferanten

(1) BASF Aktiengesellschaft

Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 1l) und 20 Luvimer 100P

	୫	Rohstoff	Lieferant	INCI
		· A		·
	10,00	Polymer 1g) bis 1l)	(1)	
25	1,00	Luvimer 100P	(1)	Acrylates Copolymer
	0,24	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	35,00	Ethanol absolut		Alcohol
	8,56	Wasser dem.		Aqua dem.
	0,10	Belsil CM040	(156)	Cyclopentasiloxane
30	0,10	Parfümöl		
	10,00	n-Butan	_	Butane
	35,00	DME	_	Dimethylether

#### Lieferanten

- 35 (1) BASF Aktiengesellschaft
  - (56) Angus Chemical Company
  - (156) Wacker Chemie GmbH

50

Aerosolspray VOC 80 mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Luviskol VA37

	ક	Rohstoff	Lie	ferant	INCI
5					
	10,00	Polymer 1g) bis 11)		(1)	
	4,00	Luviskol VA37		(1)	VP/VA Copolymer
	38,00	Ethanol absolut			Alcohol
	7,70	Wasser dem.			Aqua dem.
10	0,10	D-Panthenol USP		(1)	Panthenol
	0,10	Dow Corning 556		(16)	Phenyl Trimethicone
	0,10	Parfümöl			
	40,00	DME	1.	-	Dimethylether

#### **15** Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation

Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) 20 und Luviflex Silk

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
		Polymer 1g) bis 11)	(1)	
25	4,00	Luviflex Silk.	(1)	PEG/PPG-25/25 Dimethi
	0 45			cone/Acrylates Copolymer
	0,47	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	48,23	Ethanol absolut		Alcohol
		Palatinol A	(1)	Diethyl Phthalate
30	0,10	D-Panthenol USP	(1)	Panthenol
	0,10	Parfümöl		
	10,00	Propan/Butan	_	Propane/Butane
	30,00	DME		Dimethylether

#### **35** Lieferanten

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (56) Angus Chemical Company

51 Aerosolspray ohne Wasserzusatz mit Polymer gemäß Bsp. 1g) bis 11) und Amphomer

	8	Rohstoff	Lieferant	INCI
5			•	
	10,00	Polymer 1g) bis 11)	(1)	
	1,00	Amphomer 28-4910	(72)	Acrylates Copolymer
	0,17	AMP	(56)	Aminomethyl Propanol
	43,53	Ethanol absolut		Alcohol
10	0,10	Dow Corning 193	(16)	PEG-12 Dimethicone
	0,10	Dow Corning 556	(16)	Phenyl Trimethicone
	0,10	Parfümöl		
	45,00	DME .	-Dimeth	ylether
15	Liefer	anten		
	(1)	BASF Aktiengesellschaf	t	

- (1) BASF Aktiengesellschaft
- (16) Dow Corning Corporation
- (56) Angus Chemical Company
- (72) National Starch & Chemical Limited

20

Mischvorschriften

## PUMP SCHAUMHAARFESTIGER

25	3,00	Polymer 1g)	
	1,00	Luviquat Mono CP	Hydroxyethyl Cetyl-
			dimonium Phosphate
	0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
	0,40	Parfümöl PC 910.781/Cremophor	
30	95,40	Wasser dem.	Aqua dem.
	q.s.	Konservierungsmittel	•

#### Herstellung:

Aus den Komponenten eine gleichmäßige Mischung herstellen und 35 in eine Pumpschaumflasche abfüllen.

#### PUMP-SPRAY

40 40	q.s.	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
	q.s.	Parfümöl	
	75,50	Wasser dem.	Aqua dem.
	7,30	Polymer 1h)	
В	1,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
45	0,20	Uvinul P 25	PEG-25 PABA
	1,00	Luviquat HM 552	Polyquaternium-16

52

15,00 Ethanol 96 %

Alcohol

#### Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander 5 zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen.

#### STYLING WATER

	A	0,70	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
10				Castor Oil
		0,20	Parfümöl	
		75,10	Wasser dem.	Aqua dem.
		7,30	Polymer 1i)	
	В	1,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
15		0,50	Luviquat Care	Polyquaternium-44
		0,20	Uvinul P 25	PEG-25 PABA
		15,00	Ethanol 96 %	Alcohol

#### Herstellung:

20 Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und gleichmäßig verteilen. Dann alles abfüllen. HAARSCHAUM

25	Α	0,70	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
		0,20	Parfümöl	
		78,50	Wasser dem.	Aqua dem.
	В	0,50	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Metho-
				sulfate
30		6,70	Polymer 1g)	
		2,50	Luviquat Hold	Polyquaternium-46
		0,20	Uvinul P 25	PEG-25 PABA
		0,50	Pluracare E 400	PEG-8
		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
35		q.s.	Konservierungsmittel	•
	C	10,00	Propan/Butan 3,5 bar	(20°C) Propane/Butane

#### Herstellung:

Phase A anrühren. Die Komponenten der Phase B nacheinander 40 zugeben und gleichmäßig verteilen. Mit Phase C abfüllen.

53

PCT/EP2003/010373

#### STYLING MOUSSE

WO 2004/030642

	A	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	
5	В	62,85	Wasser dem.	Aqua dem.
		7,00	Polymer 1h)	
		2,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
		0,20	Cremophor A 25	Ceteareth-25
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
10		0,05	Uvinul MS 40	Benzophenone-4
		0,20	Dow Corning 949 Cationic	
		15,00	Ethanol 96 %	Alcohol
	С	0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (20°C	<del>-</del>
15		•		-

#### Herstellung:

Phase A mischen. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und rühren bis gleichmäßig verteilt. Den pH-Wert auf 6-7 einstellen. Mit Phase D abfüllen.

20

#### SCHAUMFESTIGER

	A	2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		q.s.	Parfümöl	•
25	В	83,13	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,47	AMP	Aminomethyl Propanol
		0,20	Konservierungsmittel	
		0,20	Abil B 8843	Dimethicone Copolyol
	C	4,00	Polymer 11)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
30	D	10,00	Propan/Butan 3,5 bar (	20°C) Propane/Butane

#### Herstellung:

Phase A mischen. Phase B einwiegen und klar lösen. Phase B in Phase A einrühren.

35 Phase C zugeben und rühren. Mit Phase D abfüllen.

### WETLOOK-SCHAUMFESTIGER

	A	3,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
40		0,20	Parfümöl	
	В	78,80	Wasser dem.	Aqua dem.
	C	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		q.s.	Konservierungsmittel	
		3,00	Polymer 11)	
45	D	10,00	Propan/Butan 3.5 bar	(20°C) Propano (Butano

54

Herstellung:

Phase A mischen. Phase B in Phase A einrühren. Phase C zugeben. Mit Phase D abfüllen.

### 5 SCHAUMCONDITIONER

	5,00	Luviquat PQ 11	Polyquaternium-11
	5,00	Polymer 1f)	<b></b>
	0,50	Luviquat Mono CP	Hydroxyethyl Cetyl-
10			dimonium Phosphate
	10,00	Ethanol abs.	Alcohol
	0,40	Parfümöl "Carina"/Cremophor RH	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	69,10	Wasser dem.	Aqua dem.
15	10,00	Propan/Butan	Propane/Butane

#### Herstellung:

Alles zusammenwiegen, rühren bis homogen verteilt, abfüllen.

#### 20 GLANZ HAARWACHS

	5,00 5,00	Luvitol EHO Rizinusöl	Cetearyl Octanoate Castor (Ricinus
25	17 00	Vaseline	Communis) Oil
		TeCero-Wachs 1030 K	Petrolatum Microcrystalline Wax
		Bienenwachs 3044 PH	Bees Wax
	5,00	Polymer 1i) (wasserfrei)	
	3,00	Uvinul MBC 95	4-Methylbenzylidene
30			Camphor
•	2,00	Uvinul BMBM	Butyl Methoxydibenzoyl-
	0 10	Dhark and the 1	methane
	0,10	Phytantriol	Phytantriol
		Phenoxyethanol	Phenoxyethanol
35	48,40	Paraffinöl, dickflüssig	Mineral Oil
	,00	Dow Corning 556 fluid	Phenyl Trimethicone

#### Herstellung:

q.s. Parfümöl

40 Die Komponenten der Phase A einwiegen und aufschmelzen.

55

#### FARB-BALSAM

A	1,50	Cremophor A 6	Ceteareth-6, Stearyl Alcohol
	1,50	Cremophor A 25	Ceteareth-25
5	3,00	Cetylstearylalkohol	Cetearyl Alcohol
	6,00	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
	0,30	Phytantriol	Phytantriol
В	7,70	Luviquat Care	Polyquaternium-44
	6,00	Polymer 11)	***
10	2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
	1,00	D-Panthenol USP	Panthenol
	q.s.	Konservierungsmittel	
	70,87	Wasser dem.	Aqua dem.
C	0,05	Basic Violet 14	C.I. 42510, Basic Violet 14
15	0,08	Basic Red 76	C.I. 12245, Basic Red 76
•	q.s.	Parfümöl	
	q.s.	Citronensäure	Citric Acid

#### Herstellung:

20 Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren, kurz nachhomogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren. Den pH-Wert auf 6 bis 7 einstellen.

## 25 HAIR REPAIR TREATMENT

	A	0,20	Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
		3,00	Polymer 1f)	
		0,10	Phytantriol	Phytantriol
30		2,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
	В	q.s.	Parfümöl	
		2,00	Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
	C	79,70	Wasser dem.	Aqua dem.
35	D	2,00	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		1,00	Silikonöl SF 1288	Dimethicone Copolyol
		q.s.	Konservierungsmittel	
		10,00	Ethanol 96 %	Alcohol
		q.s.	Citronensäure	Citric Acid
40				

## Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt mischen. Phase C in Phase B einrühren. Die Lösung aus den Phasen B und C in die Phase A einrühren. Phase D zugeben und rühren bis zur Verdickung.

45 Den pH-Wert auf 4 bis 5 einstellen.

56

	T1		TM

	A	0,50	Glucamate SSE-20	PEG-20 Methyl Glucose
5		q.s.	Cremophor CO 40	Sesquistearate PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
		q.s.	Parfümöl	
		30,00	Wasser dem.	Aqua dem.
	В	10,00	Luviquat Hold	Polyquaternium-46
10		2,00	Luviskol K 90	PVP
		6,00	Polymer 2a)	
		0,30	Germall 115	Imidazolidinyl Urea
		0,10	Euxyl K 100	Benzyl Alcohol, Methyl-
			•	chloroisothiazolinone,
15				Methylisothiazone
		0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
		5,00	Pluracare E 6000	PEG 90
		3,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
		40,10	Wasser dem.	Aqua dem.
20	С	2,50	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose

### Herstellung:

Phase A solubilisieren. Phase B lösen und in Phase A einrühren. Phase C in die Lösung aus den Phasen A und B einrühren.

25

## SILKY HAAR-COCKTAIL

	A	3,00	Luvigel EM	Caprylic/Capric Triglyceride,
				Acrylates Copolymer
30		3,00	Polymer 2a) (wasserfrei)	
		0,50	Wacker Belsil DMC 6031	Dimethicone Copolyol
		2,00	Wacker Belsil DM 1000	Dimethicone
		3,00	Wacker Belsil CM 1000	Cyclomethicone, Dimethiconol
		2,00	Wacker Belsil ADM 6057E	Amodimethicone, Cetrimonium
35				Chloride, Trideceth-10
		2,00	Wacker Belsil PDM 200	Phenyl Trimethicone
		1,00	Macadamianußöl	Macadamia (Ternifolia)
				Nut Oil
		0,50	Vitamin E-Acetat	Tocopheryl Acetate
40		1,00	Cremophor CO 40	PEG-40 Hydrogenated
				Castor Oil
		q.s.	Parfümöl	
	В	77,54	Wasser dem.	Aqua dem.
		0,46	AMP	Aminomethyl Propanol
45		4,00	Luviflex Silk	PEG/PPG-25/25 Dimethicone/
				Acrylates Copolymer
		q.s.	Konservierungsmittel	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,

57

#### Herstellung:

Die Komponenten der Phase A mischen. Phase B lösen. Phase B unter Homogenisieren in Phase A einrühren.

#### 5 OIL SHEEN MOISTURIZER

А	2,00	Cetylalkohol	Cetyl Alcohol
	1,00	Solan ELD	PEG-75 Lanolin
	4,00	Glycerinmonostearat	Glyceryl Stearate
10		Cremophor A 25	Ceteareth-25
		Luvitol EHO	Cetearyl Octanoate
В	10,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		Polymer 2b)	
	2,00	1,2-Propylenglykol Care	Propylene Glycol
15		Luviquat Mono LS	Cocotrimonium Methosulfate
		Silicone Microemulsion	Trimethylsilylamodimethi-
			cone, SM 2115 Octoxynol-40,
			Isolaureth-6, Glycerin
	1,00	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
20	67,00	Wasser dem.	Aqua dem.
C	0,50	D-Panthenol USP	Panthenol
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Parfümöl	•
	q.s.	Citronensäure	Citric Acid
25			. "

#### Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C zugeben und nochmals gut homogenisieren.

30

## SETTING CREAM HIGH GLOSS

35	Α.	10,00 5,00	Cetylalkohol Tegin Isopropylmyristat	Cetyl Alcohol Glyceryl Stearate SE Isopropyl Myristate
		q.s.	Konservierungsmittel	
		1,00	Dow Corning 200 fluid	Dimethicone
	В	5,00	Glycerin 87 %	Glycerin
		5,00	Polymer 2b)	
40		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		2,00	Luviskol K 30	PVP
		66,80	Wasser dem.	Aqua dem.
	C	q.s.	Parfümöl	

58

#### Herstellung:

Die Phasen A und B getrennt auf ca. 80°C erwärmen. Phase B in Phase A einrühren und homogenisieren. Abkühlen auf ca. 40°C, Phase C hinzugeben und nochmals kurz homogenisieren.

5

#### DAUERWELLE

	A	70,95	Wasser dem.	Aqua dem.
		3,00	Polymer 2c)	**
10		0,20	Tego Betain L 7	Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor PS 20	Polysorbate 20
		1,25	Luviquat FC 905	Polyquaternium-16
		0,20	Edeta BD	Disodium EDTA
		0,20	Natrosol 250 HR	Hydroxyethylcellulose
15	В	8,00	Thioglykolsäure 80 %	Thioglycolic Acid
	C	11,00	Ammoniaklösung 25 %	Ammonium Hydroxide
	D	5,00	Ammoniumcarbonat	Ammonium Carbonate

#### Herstellung:

20 Die Komponenten der Phase A einwiegen und mischen. Phase B in Phase A einrühren.

## FIXIERUNG FÜR DAUERWELLE

25	A	1,00	Cremophor CO 40		PEG-40 Hydrogenated
					Castor Oil
		0,20	Parfümöl		
		2,00	Polymer 2c)		
		91,60	Wasser dem.		Aqua dem.
30	В	0,20	Tego Betain L 7		Cocamidopropyl Betaine
		0,20	Cremophor A 25		Ceteareth-25
		2,50	Luviquat FC 905		Polyquaternium-16
		q.s.	Konservierungsmittel		
	C	2,30	Wasserstoffperoxid 30 9	ક	Hydrogen Peroxid
35	D	q.s.	Phosphorsäure 85 %		Phosphoric Acid

#### Herstellung:

Phase A solubilisieren. Die Komponenten der Phase B nacheinander zugeben und mischen. Phase C zugeben und erneut rühren. Den pH-40 Wert auf 3,0 bis 3,5 einstellen.

59

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten aus

5

10

1 bis 98,9 Gew.-% Vinylcaprolactam (Monomer A)
1 bis 98,9 Gew.-% Vinylpyrrolidon (Monomer B)
0,1 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol (Monomer C)
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)

Polymer E,

wobei das Gewichtsverhältnis von Monomer C zu Monomer B kleiner als 1:12 ist,

15

in kosmetischen Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat besteht aus

30 bis 59 Gew.-% Monomer A
40 bis 69 Gew.-% Monomer B
1 bis 4,9 Gew.-% Monomer C
0 bis 10 Gew.-% Monomer D
0 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmonomermenge)
Polymer E

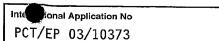
3. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in haarkosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarfestigungsmitteln und Haarshampoo.

30

- 4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in hautkosmetischen Zubereitungen.
- 5. Haarfestigende Zubereitungen, insbesondere in Form von Schäumen, Mousse, Spray oder Gel, wobei als wirksamer Bestandteil ein Polymerisat gemäß Anspruch 1 bis 2 verwendet wird.

	INTERNATIONAL SEARCH R	EPORI	PCT/EP 03	/10373	
A. CLASS	FICATION OF SUBJECT MATTER			10070	
IPC 7	A61K7/11 A61K7/48				
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	cation and IPC			
	SEARCHED ,		-		
Minimum de IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	tion symbols)	jec.		
110 /	AOIK				
	,				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are includ	ed in the fields se	earched	
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	ase and, where practical, s	earch terms used	)	
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Dat	a, BIOSIS'			
		•			
	•			1	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			·	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages		Relevant to claim No.	
			IX.	resevant to daint No.	
x	EP 0 455 081 A (BASF AG)			1-5	
	6 November 1991 (1991-11-06)			1 0	
	claims 1,10,11; examples 33-35,	39; table			
ļ	3			*	
Х	US 6 191 188 B1 (SCHEHLMANN VOLK	ER ET AL)		1-5	
	20 February 2001 (2001-02-20)	,			
	-cited in the application				
	claims 1,9,10	-			
χ	DE 12 61 822 B (BASF AG)			15	
	29 February 1968 (1968-02-29)	•			
	cited in the application column 1, line 7-20; claim 1; ex	ample 2			
	Cordini 1, Title / 20, Craffi 1, ext	ampre Z			
Х	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS			1-5	
	ET AL) 9 February 1999 (1999-02-	09)			
٠,	column 4, line 54-61; claims 1,5	-11	İ		
		-/			
V Sueb	er documents are listed in the continuation of box C.	<u> </u>			
<u> </u>		X Patent family me	mbers are listed i	n annex,	
	egories of cited documents :	"T" later document publish	ned after the inter	national filing date	
"A" docume conside	nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and no cited to understand the invention	ot in conflict with the	ne application but ory underlying the	
"E" earlier d	ocument but published on or after the international	"X" document of particular	relevance; the cla	aimed invention	
"L" docume which i	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another	cannot be considered involve an inventive s	step when the doc	ument is taken alone	
citation	or other special reason (as specified)	"Y" document of particular cannot be considered	l to involve an inv	entive step when the	
other n		document is combine ments, such combina in the art.	a with one or mor tion being obvious	e otner such docu– s to a person skilled	
*P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the			
0-	27				
	7 January 2004	04/02/200	)4		
Name and m	ailing address of the ISA	Authorized officer			
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk				
	Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Yon, J-M			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT



		PCT/EP 03,	/10373
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °			Relevant to claim No.
X	WO 02 30368 A (COTY BV -; GERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18 April 2002 (2002-04-18) claim 1; examples 1-4		1-5
Х	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12 June 1996 (1996-06-12) claim 1		1-5
	••		
		·	
			*
	O (continuation of eacond chaot) ( luiv 1002)		_

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel Ponal Application No PCI/EP 03/10373

<del> </del>				101721	03/103/3
Patent document cited in search report	_	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0455081	·A	06-11-1991	DE CA DE EP ES JP JP JP	4013872 A1 2040963 A1 59102050 D1 0455081 A1 2056516 T3 3442407 B2 4225912 A 3469177 B2 2001097832 A	31-10-1991 31-10-1991 04-08-1994 06-11-1991 01-10-1994 02-09-2003 14-08-1992 25-11-2003 10-04-2001
US 6191188	В1	20-02-2001	DE AT AU BR CN CZ DE WO EP ES HU JP NO RTW ZA	19701018 A1	15-10-1998 15-11-2001 01-06-2000 07-08-1998 18-04-2000 29-03-2000 13-10-1999 22-11-2001 23-07-1998 08-09-1999 16-03-2002 28-08-2000 26-06-2001 13-09-1999 27-01-2003 01-04-2001 13-07-1999
DE 1261822	В	29-02-1968	GB JP	1080237 A 49008432 B	23-08-1967 26-02-1974
US 5869032	A	09-02-1999	DE CA DE EP ES JP	4443568 A1 2164554 A1 59507952 D1 0715843 A1 2144092 T3 8259635 A	13-06-1996 08-06-1996 13-04-2000 12-06-1996 01-06-2000 08-10-1996
WO 0230368	A	18-04-2002	DE WO EP	10053052 A1 0230368 A2 1324738 A2	06-06-2002 18-04-2002 09-07-2003
EP 0715843	Α	12-06-1996	DE CA DE EP ES JP US	4443568 A1 2164554 A1 59507952 D1 0715843 A1 2144092 T3 8259635 A 5869032 A	13-06-1996 08-06-1996 13-04-2000 12-06-1996 01-06-2000 08-10-1996 09-02-1999

,	INTERNATIONALER RECHERCHEN	NBERICHT	PCT/EP 03	
A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/11 A61K7/48			
				y o
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK		•
	RCHIERTE GEBIETE		•	
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol $A61 \mbox{K}$	ole)		
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	•		
i	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N		d evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	a, BIOSIS		
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komme	enden Leile	Betr. Anspruch Nr.
х	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6. November 1991 (1991-11-06) Ansprüche 1,10,11; Beispiele 33- Tabelle 3	35,39;		1-5
Х	US 6 191 188 B1 (SCHEHLMANN VOLK 20. Februar 2001 (2001-02-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,9,10	ER ÉT AL)		1-5
X	DE 12 61 822 B (BASF AG) 29. Februar 1968 (1968-02-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 7-20; Anspruch Beispiel 2	1;		1-5
	,	-/		
	•			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n "E" älteres Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausge "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem b	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	öder dem Prioritäts Anmeldung nicht k Erfindung zugrund Theorie angegebe "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrur erfinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichunger diese Verbindung i "&" Veröffentlichung, di	datum veröffentlich ollidiert, sondern nu ellegenden Prinzips n lst n besonderer Bedet d dieser Veröffentlich gkeit beruhend betra n besonderer Bedet erfinderischer Tätigk Veröffentlichung mit dieser Kategorie in ür einen Fachmann e Mitglied derselben	itung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamille ist
Datum des A	Abschlusses der Internationalen Recherche	9	s internationalen Re	cnerchenberichts
ا م	7 ] 200/	J 4. \	32. <b>200</b> 4	

27. Januar 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde anscrint der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter

Yon, J-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/LP 03/10373

-1	PCI/TEP	03/103/3
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 5 869 032 A (RAUBENHEIMER HANS-JUERGEN ET AL) 9. Februar 1999 (1999-02-09) Spalte 4, Zeilen 54-61; Ansprüche 1,5-11	1-5
X	WO 02/30368 A (COTY BV ;CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO R) 18. April 2002 (2002-04-18) Anspruch 1; Beispiele 1-4	1-5
Х	EP 0 715 843 A (BASF AG) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Anspruch 1	1-5
	- manufacture and an	
		,
		-
		-
i.		
•		
		·

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/10373

		101/11	037 1037 3
lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0455081 <i>A</i>	06-11-1991	DE 4013872 A1 CA 2040963 A1 DE 59102050 D1 EP 0455081 A1 ES 2056516 T3 JP 3442407 B2 JP 4225912 A JP 3469177 B2 JP 2001097832 A	31-10-1991 31-10-1991 04-08-1994 06-11-1991 01-10-1994 02-09-2003 14-08-1992 25-11-2003 10-04-2001
US 6191188 E	20-02-2001	DE 19701018 A1 AT 206909 T AU 720400 B2 AU 5761698 A BR 9714279 A CA 2277432 A1 CN 1248905 A CZ 9902460 A3 DE 59705001 D1 WO 9831328 A1 EP 0939611 A1 ES 2165635 T3 HU 0000818 A2 JP 2001508456 T NO 993440 A RU 2197222 C2 TW 427915 B ZA 9800251 A	15-10-1998 15-11-2001 01-06-2000 07-08-1998 18-04-2000 23-07-1998 29-03-2000 13-10-1999 22-11-2001 23-07-1998 08-09-1999 16-03-2002 28-08-2000 26-06-2001 13-09-1999 27-01-2003 01-04-2001 13-07-1999
DE 1261822 B	29-02-1968	GB 1080237 A JP 49008432 B	23-08-1967 26-02-1974
US 5869032 A	09-02-1999	DE 4443568 A1 CA 2164554 A1 DE 59507952 D1 EP 0715843 A1 ES 2144092 T3 JP 8259635 A	13-06-1996 08-06-1996 13-04-2000 12-06-1996 01-06-2000 08-10-1996
WO 0230368 A	18-04-2002	DE 10053052 A1 WO 0230368 A2 EP 1324738 A2 US 2004013624 A1	06-06-2002 18-04-2002 09-07-2003 22-01-2004
EP 0715843 A	12-06-1996	DE 4443568 A1 CA 2164554 A1 DE 59507952 D1 EP 0715843 A1 ES 2144092 T3 JP 8259635 A	13-06-1996 08-06-1996 13-04-2000 12-06-1996 01-06-2000 08-10-1996